



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07070756 A**(43) Date of publication of application: **14.03.95**

(51) Int. Cl.

C23C 16/50
C23C 16/26
H01L 21/205
H01L 21/31

(21) Application number: **06119224**(22) Date of filing: **31.05.94**(30) Priority: **07.07.93 JP 05167866**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:
HIRANO HITOSHI
KURAMOTO KEIICHI
DOMOTO YOICHI
KIYAMA SEIICHI

(54) **HARD CARBON COATING FILM FORMING DEVICE**

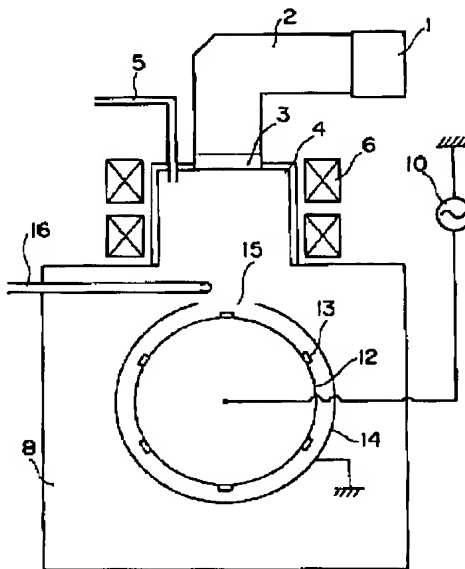
(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a hard carbon coating film forming device, with which the number of the substrates which can be subjected to film forming treatment by a single vacuum evacuation can be increased, by applying a high frequency voltage on a substrate holder so that the self-bias generated in each of the substrates becomes negative.

CONSTITUTION: The vacuum chamber 8 is provided with the plasma generation chamber 4 which is fitted with one end of the waveguide 2 and the other end of the waveguide 2 is provided with the microwave supply means 1. In the vacuum chamber 8, the substrate holder 12 is provided so that it can rotate freely and the shield cover 14 having the opening part 15 is provided so as to encircle the circumferential surface of the substrate holder 12. In this vacuum chamber 8, a gaseous reactant contg. carbon is introduced through the gaseous reactant introducing pipe 16 into a plasma from the plasma generation chamber 4. Then a high frequency voltage from the high frequency power source 10 is applied on the substrate holder 12 so that the self-bias generated in each of the substrates 13 becomes negative.

Thus the hard carbon coating film can be formed while maintaining the temp. of the substrates 13 at a low level.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 16/50

16/26

H 0 1 L 21/205

21/31

H 0 1 L 21/ 31

C

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-119224

(22) 出願日 平成6年(1994)5月31日

(31) 優先権主張番号 特願平5-167866

(32) 優先日 平5(1993)7月7日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 平野 均

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 蔵本 慶一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 堂本 洋一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 目次 誠 (外1名)

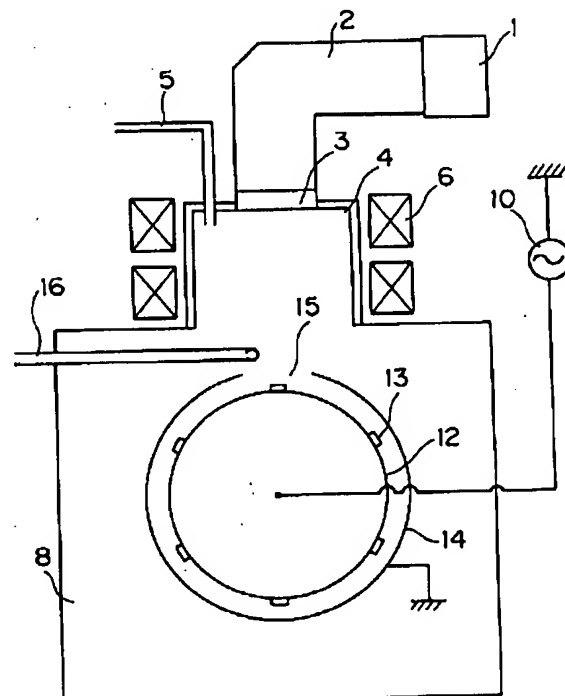
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質炭素被膜形成装置

(57) 【要約】

【目的】 1回の真空排気によって処理できる基板の個数を増大させるとともに、基板の温度上昇を防ぎ、バイアスパラズマCVD法により基板上に硬質炭素被膜を形成する。

【構成】 真空チャンバ8内に設けられ、その周面に基板13を複数個装着可能とした筒状の基板ホルダ12と、該筒状基板ホルダ12の周面を囲むように電子の平均自由行程以下の距離隔てて設けられ、その一部に開口部15を有する筒状のシールドカバー14と、開口部15を介してプラズマを基板13に向けて放射するプラズマ発生手段4と、プラズマ発生手段4からのプラズマ中に炭素を含む反応ガスを供給する反応ガス導入手段16と、基板13に発生する自己バイアスが負となるように高周波電圧を基板ホルダ12に印加する高周波電源10とを備えることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に硬質炭素被膜を形成するための装置であって、

真空チャンバと、

前記真空チャンバ内に回転自在に設けられる基板ホルダと、

前記基板ホルダの周面を囲むように設けられ、その一部に開口部を有するシールドカバーと、

前記真空チャンバ内にプラズマを発生させ、該プラズマを前記開口部を介して前記基板に向けて放射するプラズマ発生手段と、

前記プラズマ発生手段からのプラズマ中に炭素を含む反応ガスを供給する反応ガス導入手段と、

前記基板に発生する自己バイアスが負となるように高周波電圧を前記基板ホルダに印加する高周波電源と、

を備える硬質炭素被膜形成装置。

【請求項2】 基板上に中間層を形成し、該中間層の上に硬質炭素被膜を形成するための装置であって、

真空チャンバと、

前記真空チャンバ内に回転自在に設けられる基板ホルダと、

前記基板ホルダの周面を囲むように設けられ、その一部に第1、及び第2開口部を有するシールドカバーと、

前記真空チャンバ内にプラズマを発生させ、該プラズマを前記第1開口部を介して前記基板に向けて放射するプラズマ発生手段と、

前記プラズマ発生手段からのプラズマ中に炭素を含む反応ガスを供給する反応ガス導入手段と、

前記基板に発生する自己バイアスが負となるように高周波電圧を前記基板ホルダに印加する高周波電源と、

前記真空チャンバ内に設けられ、前記第2開口部を介して前記基板に向けて前記中間層を構成する材料原子を放射する中間層形成手段と、

を備える硬質炭素被膜形成装置。

【請求項3】 前記中間層形成手段が、

前記真空チャンバ内に設けられ、前記第2開口部を介して前記基板に向けて前記中間層を構成する材料原子を放射する蒸発源と、

前記蒸発源からの材料原子の放射と同時に、前記第2開口部を介して前記基板に向けて不活性ガスのイオンを放射するイオンガンと、

を備える請求項2に記載の硬質炭素被膜形成装置。

【請求項4】 前記中間層形成手段が、

前記真空チャンバ内に設けられ、前記中間層を構成する材料原子を、前記第2開口部を介して前記基板に向けてスパッタするための該材料原子からなるターゲットと、

前記ターゲットをスパッタするために前記ターゲットに向けて不活性ガスのイオンを放射するイオンガンと、

を備える請求項2に記載の硬質炭素被膜形成装置。

【請求項5】 前記プラズマ発生手段が、電子サイクロ

トロン共鳴プラズマCVD装置である請求項1~4のいずれかに記載の硬質炭素被膜形成装置。

【請求項6】 前記シールドカバーが、前記基板ホルダの周面から気体分子の平均自由行程以下の距離隔てて設けられている請求項1~5のいずれかに記載の硬質炭素被膜形成装置。

【請求項7】 前記シールドカバーが、前記基板ホルダの周面から気体分子の平均自由行程の1/10以下の距離隔てて設けられている請求項1~5のいずれかに記載の硬質炭素被膜形成装置。

【請求項8】 前記シールドカバーが、所定電位に保持されている請求項1~7のいずれかに記載の硬質炭素被膜形成装置。

【請求項9】 前記シールドカバーが接地されている請求項1~7のいずれかに記載の硬質炭素被膜形成装置。

【請求項10】 前記中間層を構成する材料原子が、Si、Ru、炭素、Ge、またはこれらの元素と炭素、窒素及び酸素のうちの少なくとも1種の元素との混合物である請求項1~9のいずれかに記載の硬質炭素被膜形成装置。

【請求項11】 前記基板がNiまたはAlを主成分とする金属もしくは合金、またはステンレス鋼からなる基板である請求項1~10のいずれかに記載の硬質炭素被膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気かみそり等の刃物、及び薄膜ヘッド半導体材料の表面に硬質炭素被膜を形成するための装置に関するものであり、特にバイアスプラズマCVD法により硬質炭素被膜を形成するための装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、バイアスプラズマCVD法により硬質炭素被膜を形成するための装置としては、特開平3-175620号公報に示された装置が知られている。この装置は、ECR（電子サイクロトロン共鳴）プラズマCVD装置を用いたバイアスプラズマCVD法により基板上に硬質炭素被膜であるダイヤモンド状被膜を形成する装置である。

【0003】図12は、このような従来のダイヤモンド状被膜を形成する装置を示す模式図である。図12を参照して、マイクロ波供給手段1で発生されたマイクロ波は、導波管2、マイクロ波導入窓3を通過して、プラズマ発生室4に導かれる。プラズマ発生室4には、アルゴン(Ar)ガスなどの放電ガスを導入させるための放電ガス導入管5が設けられている。またプラズマ発生室4の周囲には、プラズマ磁界発生装置6が設けられている。マイクロ波による高周波磁界とプラズマ磁界発生装置6からの磁界の作用により、プラズマ発生室4に高密度のプラズマが形成される。このプラズマは、プラズマ磁界

発生装置6による発散磁界に沿って、基板7を配置した真空チャンバ8に導かれる。

【0004】真空チャンバ8内には、原料ガスとしてのメタン(CH_4)ガスを導入させるための反応ガス導入管9が設けられている。この反応ガス導入管9により真空チャンバ8内に導入されたメタンガスは、プラズマの作用により分解され、炭素被膜が形成される。チャンバ8の外には、例えば13.56MHzの高周波電源10が設けられており、この高周波電源10により、所定の高周波電圧(RF電圧)が基板ホルダ11に印加されてお

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような従来の装置では、真空チャンバ内の基板ホルダに基板を装着させた後、真空排気を行って被膜形成処理を行っている。従って、1回の処理で被膜形成できる基板の枚数は、1枚、あるいは多くとも2枚が限度であった。

【0006】また、従来の装置では、基板ホルダに装着された被膜形成部分以外の基板の近傍で放電が発生し、この放電によって基板の温度が上昇するという問題があった。

【0007】本発明の目的は、複数の基板を1回のプロセスによって同時に処理することができるとともに、基板の過度の温度上昇を防ぎ、基板上に硬質炭素被膜を形成させることができる硬質炭素被膜形成装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の硬質炭素被膜形成装置は、基板上に硬質炭素被膜を形成するための装置であり、真空チャンバと、真空チャンバ内に回転自在に設けられる基板ホルダと、基板ホルダの周面を囲むように設けられその一部に開口部を有するシールドカバーと、真空チャンバ内にプラズマを発生させ該プラズマを開口部を介して基板に向けて放射するプラズマ発生手段と、プラズマ発生手段からのプラズマ中に炭素を含む反応ガスを供給する反応ガス導入手段と、基板に発生する自己バイアスが負となるように高周波電圧を基板ホルダに印加する高周波電源とを備えている。

【0009】本発明の第1の局面に従う硬質炭素被膜形成装置は、基板上に中間層を形成し、該中間層の上に硬質炭素被膜を形成するための装置であり、真空チャンバと、真空チャンバ内に回転自在に設けられる基板ホルダと、基板ホルダの周面を囲むように設けられその一部に

第1及び第2開口部を有するシールドカバーと、真空チャンバ内にプラズマを発生させ該プラズマを第1開口部を介して基板に向けて放射するプラズマ発生手段と、プラズマ発生手段からのプラズマ中に炭素を含む反応ガスを供給する反応ガス導入手段と、基板に発生する自己バイアスが負となるように高周波電圧を基板ホルダに印加する高周波電源と、真空チャンバ内に設けられ第2開口部を介して基板に向けて中間層を構成する材料原子を放射する中間層形成手段とを備えている。

【0010】本発明の第2の局面に従う装置は、上記第1の局面に従う装置であり、中間層形成手段が、真空チャンバ内に設けられ第2開口部を介して基板に向けて中間層を構成する材料原子を放射する蒸発源と、蒸発源からの材料原子の放射と同時に第2開口部を介して基板に向けて不活性ガスのイオンを放射するイオンガンとを備えることを特徴としている。

【0011】本発明の第3の局面に従う装置は、上記第1の局面に従う装置であり、中間層形成手段が、真空チャンバ内に設けられ中間層を構成する材料原子を第2開口部を介して基板に向けてスパッタするため該材料原子からなるターゲットと、ターゲットをスパッタするためにターゲットに向けて不活性ガスのイオンを放射するイオンガンとを備えることを特徴としている。

【0012】本発明において、プラズマ発生手段として、好ましくは、電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD装置が用いられる。本発明において、シールドカバーは、好ましくは、基板ホルダの周面から気体分子の平均自由行程以下の距離隔てて設けられる。また、さらに好ましくは、シールドカバーは、基板ホルダの周面から気体分子の平均自由行程の $1/10$ 以下の距離隔てて設けられる。

【0013】また、本発明において、シールドカバーは、好ましくは、所定電位に保持され、さらに好ましくは接地されている。本発明において、中間層を形成する材料原子は、例えば、Si、Ru、炭素、Ge、またはこれらの元素と炭素、窒素及び酸素のうちの少なくとも1種の元素との混合物であり、例えば、NiまたはAlを主成分とする金属もしくは合金、またはステンレス鋼からなる基板の上に、このような中間層を介して硬質炭素被膜が形成される。

【0014】本発明における硬質炭素被膜の概念は、結晶質のダイヤモンド及び非晶質のダイヤモンド状被膜を含むものである。

【0015】

【作用】本発明の装置は、真空チャンバ内に回転自在に設けられる基板ホルダを備えている。従って、この基板ホルダに基板を複数装着することができ、一回の真空排気によって処理できる基板の個数を増大させることができる。

【0016】本発明においては、基板ホルダの周面を開

むようにシールドカバーが設けられており、該シールドカバーの開口部を介してプラズマ発生手段からのプラズマが放射され、基板上に硬質炭素被膜が形成される。このようなシールドカバーにより、被膜が形成される箇所以外での放電の発生を防止することができ、基板の温度上昇を抑えることができる。

【0017】本発明の第1の局面では、シールドカバーの第2開口部を介して基板に向けて中間層を構成する材料原子を放射する中間層形成手段が設けられている。従って、1回の真空排気によって、中間層の形成と、硬質炭素被膜の形成を行うことができる。また硬質炭素被膜の形成と、中間層の形成をそれぞれ個別に制御することができる。従って、基板上に所望の中間層を形成した後、硬質炭素被膜を形成することができる。

【0018】また、中間層形成の際、第1開口部を介してのプラズマCVD法による炭素被膜の堆積と、第2開口部を介しての中間層を構成する材料原子の堆積とを交互に繰り返すことにより、中間層の材料組成比を所望の通りに制御することができる。従って、中間層の材料組成比を、硬質炭素被膜に近づくにつれ、徐々に硬質炭素被膜の組成に近づく傾斜構造にすることができる。このような傾斜構造を有する中間層を形成することにより、基板と硬質炭素被膜との間の密着性をさらに向上させることが可能となる。

【0019】

【実施例】図1は、本発明の一実施例における硬質炭素被膜形成のための装置を示す概略断面図である。図1を参照して、真空チャンバ8には、プラズマ発生室4が設けられている。プラズマ発生室4には、導波管2の一端が取り付けられており、導波管2の他端には、マイクロ波供給手段1が設けられている。マイクロ波供給手段1で発生したマイクロ波は、導波管2及びマイクロ波導入窓3を通して、プラズマ発生室4に導かれる。プラズマ発生室4には、プラズマ発生室4内にアルゴン(Ar)ガスなどの放電ガスを導入させるための放電ガス導入管5が設けられている。またプラズマ発生室4の周囲には、プラズマ磁界発生装置6が設けられている。マイクロ波による高周波磁界と、プラズマ磁界発生装置6からの磁界を作用させることにより、プラズマ発生室4内に高密度のプラズマが形成される。

【0020】真空チャンバ8内には筒状の基板ホルダ12が設けられる。この筒状の基板ホルダ12は、真空チャンバ8の壁面に対し垂直に設けられた軸(図示せず)のまわりに回転自在に設けられている。基板ホルダ12の周面には、複数の基板13が等しい間隔で装着されている。なお、本実施例では、基板13として、ニッケル(Ni)基板を用いており、基板ホルダ12の周面に24個装着している。基板ホルダ12には、高周波電源10が接続されている。

【0021】基板ホルダ12の周囲には、金属製の筒状

のシールドカバー14が所定の距離隔てて設けられている。このシールドカバー14は、接地電極に接続されている。このシールドカバー14は、被膜を形成するときに、基板ホルダ12に印加されるRF電圧によって被膜形成箇所以外の基板ホルダ12と真空チャンバ8との間で放電が発生するのを防止するために設けられている。基板ホルダ12とシールドカバー14との間の間隙は、気体分子の平均自由行程以下の距離となるように配置されている。気体分子の平均自由行程は、何らかの原因で発生したイオン及び電子が電界により加速され、衝突せずに移動できる平均距離と同じあるいはそれ以下の距離である。従って、基板ホルダ12とシールドカバー14との間隙を気体分子の平均自由行程以下にすることにより、イオン及び電子が気体分子と衝突する確率を小さくし、連鎖的に電離が進行するのを防止している。

【0022】基板ホルダ12とシールドカバー14との間隙は、特に気体分子の平均自由行程の $1/10$ 以下の距離にすることが好ましい。本実施例では、基板ホルダ12とシールドカバー14との間隙を気体分子の平均自由行程の $1/10$ 以下である約5mmとしている。

【0023】シールドカバー14には、開口部15が形成されている。この開口部15を通して、プラズマ発生室4から引き出されたプラズマが基板ホルダ12に装着された基板13に放射されるようになっている。真空チャンバ8内には、反応ガス導入管16が設けられている。この反応ガス導入管16の先端は、開口部15の上方に位置する。図2は、この反応ガス導入管16の先端部分近傍を示す平面図である。図2を参照して、反応ガス導入管16は、外部から真空チャンバ内に CH_4 ガスを導入するガス導入部16aと、このガス導入部16aと垂直方向に接続されたガス放出部16bとから構成されている。ガス放出部16bは、基板ホルダ12の回転方向Aに対して垂直方向に配置され、かつ開口部15の上方の回転方向の上流側に位置するように設けられている。ガス放出部16bには、下方に向けて約45度の方向に複数の孔21が形成されている。本実施例では、8個の孔21が形成されている。孔21の間隔は、中央から両側に向かうに従い徐々に狭くなるように形成されている。このような間隔で孔21を形成することにより、ガス導入部16aから導入された CH_4 ガスがそれぞれの孔21からほぼ均等に放出される。

【0024】以下、図1に示す装置を用いて、ニッケル基板上に硬質炭素被膜であるダイヤモンド状被膜を形成する実施例について説明する。まず、基板ホルダ12の周面に24個のNi基板13を等しい間隔で装着する。次に、真空チャンバ8内を $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ Torr}$ に排気し、基板ホルダ12を約10rpmの速度で回転させる。次に、ECRプラズマ発生装置の放電ガス導入管5からArガスを $5.7 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で供給するとともに、マイクロ波供給手段1から2.45GHz、10

0 Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室4内に形成されたArプラズマを基板13の表面に放射する。これと同時に、基板13に発生する自己バイアスが-20 Vとなるように、高周波電源10から13.56 MHzのRF電圧を基板ホルダ12に印加する。反応ガス導入管16からは、 CH_4 ガスを $1.3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ で供給する。反応ガス導入管16から供給された CH_4 ガスは、プラズマの作用により分解され、炭素が反応性の高いイオンまたは中性の活性状態となって、基板13の表面に放射される。

【0025】以上の工程をおよそ15分間行い、基板13の表面に膜厚1200 Åのダイヤモンド状被膜を形成した。図10は、このようにして基板上に形成したダイヤモンド状被膜を示す断面図である。図10を参照して、基板13上にダイヤモンド状被膜21が形成されている。

【0026】図3は、上記の実施例（以下「実施例1」という）における成膜時間と基板温度との関係を示す図である。また、図3においては、比較として、基板ホルダを回転させない以外は実施例1と同様にしてダイヤモンド状被膜を形成させた比較例1、及びシールドカバーを設けていない装置で基板ホルダを回転させずダイヤモンド状被膜を形成した比較例2のデータを示している。図3に示されるように、成膜15分経過後において、実施例1では基板温度が約45℃となっているのに対し、比較例1では約60℃であり、比較例2では約150℃となっている。比較例2において基板温度が非常に高くなっているのは、被膜形成箇所以外の基板ホルダ12と真空チャンバ8間で放電が発生したためと思われる。比較例1では、比較例2より基板温度が低くなっており、シールドカバーを設けることにより基板温度が低くなることがわかる。実施例1と比較例1を比較すると、実施例1の方が基板温度が低くなっている。実施例1では基板ホルダを回転させているため、プラズマ放電によって加熱される部分が順次移動し、基板温度の上昇が抑えられるためと考えられる。本発明に従えば、基板温度の上昇を抑制することができるので、基板の耐熱性を考慮することなく、基板の種類を選択することができる。

【0027】以下、基板上に中間層を形成し、この中間層上に硬質炭素被膜であるダイヤモンド状被膜を形成する実施例について説明する。図11は、基板上に中間層を形成し、この中間層上に硬質炭素被膜を形成した実施例の断面図を示している。図11を参照して、基板13上には、中間層22が形成されており、この中間層22上に硬質炭素被膜21が形成されている。

【0028】図4は、本発明の第1の局面及び第2の局面に従う実施例の硬質炭素被膜形成装置を示す概略断面図である。図4を参照して、真空チャンバ8内に設けられた基板ホルダ12の周囲には、シールドカバー44が設けられている。このシールドカバー44には、第1開

口部45と第2開口部43が形成されている。本実施例では、第1開口部45と第2開口部43はほぼ反対側の位置に形成されている。シールドカバー44は接地電極に接続されている。第1開口部45は、図1に示す開口部15と同様にして形成されており、図1に示す装置と同様に、第1開口部45の上方に反応ガス導入管16の先端が位置している。

【0029】第2開口部43の下方には、中間層を構成する材料原子を電子ビームにより蒸発させて基板13に向けて放射するための蒸発源41が設けられている。また蒸発源41の近傍には、蒸発源41から蒸発した材料原子にエネルギーを付与するため、不活性ガスのイオンを放射するイオンガン42が設けられている。本実施例では、不活性ガスとしてArガスをを用いている。本実施例においては、蒸発源41及びイオンガン42により、中間層形成手段が構成されている。蒸発源41及びイオンガン42により第2開口部43を介して、基板13上に中間層を構成する材料原子が放射される。

【0030】その他の構成は、図1に示す実施例と同様であるので、同一の参照番号を付して説明を省略する。

【0031】以下、中間層として単一の元素から中間層を形成し、その中間層の上にダイヤモンド状被膜を形成する実施例について説明する。まず、実施例1と同様にして、基板ホルダ12の周面に24個のNi基板13を等間隔で装着する。真空チャンバ8内を $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ Torr}$ に排気して、基板ホルダ12を約10 rpmの速度で回転させる。次に、イオンガン42にArガスを供給して、Arイオンを取り出し、これを基板13の表面に放射する。このときのArイオンの加速電圧は400 eV、イオン電流密度は 0.3 mA/cm^2 に設定した。このArイオンの放射と同時に、蒸発源41を駆動し、Ru原子を蒸発させて基板12の表面に放射する。このときのRuの蒸発速度は、基板13上での成膜速度に換算して420 Å/分になるよう設定した。以上の工程を約5分間行い、基板13の表面に膜厚200 ÅのRuからなる中間層を形成した。

【0032】次に、蒸発源41及びイオンガン42からのRu原子及びArイオンの放射を止めた後、ECRプラズマ発生装置の放電ガス導入管5からArガスを $5.7 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で供給するとともに、マイクロ波供給手段1から2.45 GHz、100 Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室4内に形成されたArプラズマを基板13の表面に放射する。これと同時に、基板13に発生する自己バイアスが-20 Vとなるように、高周波電源10から13.56 MHzのRF電圧を基板ホルダ12に印加し、反応ガス導入管16から CH_4 ガスを $1.3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ で供給する。以上の工程を約15分間行い、基板13上に形成した中間層の上に膜厚1200 Åのダイヤモンド状被膜を形成した。

【0033】以上の2つの工程の結果、図11に示すよ

うな、基板13の表面にRuからなる中間層22を形成し、この中間層22上にダイヤモンド状被膜21を形成した積層被膜が得られた。このような中間層22の形成により、ダイヤモンド状被膜21中の応力を緩和させることができ、基板13とダイヤモンド被膜21の密着性を高めることができる。中間層22の存在により、基板13とダイヤモンド状被膜21との熱膨張係数の差により生じていた熱応力を緩和させることができるため、ダイヤモンド状被膜21中の応力を緩和させることができるものと考えられる。

【0034】以下、中間層として、材料原子と炭素の混合層を形成し、この中間層上にダイヤモンド状被膜を形成する実施例について説明する。この実施例でも、図4に示す装置と同様の装置を用いる。

【0035】まず、上記実施例1と同様にして、基板ホルダ12の周面に24個のNi基板13を等しい間隔で装着する。真空チャンバ8内を $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torrに排気して、基板ホルダ12を約10 rpmの速度で回転させる。

【0036】次に、ECRプラズマ発生装置の放電ガス導入管5からArガスを 5.7×10^{-4} Torrで供給するとともに、マイクロ波供給手段1から2.45 GHz、100 Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室4内に形成されたArプラズマを基板13の表面に放射する。これと同時に、基板13に発生する自己バイアスが-20 Vとなるように、高周波電源10から13.56 MHzのRF電圧を基板ホルダ12に印加し、反応ガス導入管16からCH₄ガスを供給する。このときのCH₄ガスの供給量を、図5に示すように、時間経過とともに漸次増加させ、5分経過時に100 sccm、すなわち 1.3×10^{-3} Torrとなるように設定する。

【0037】上記ECRプラズマ発生装置による被膜形成処理と同時に、基板13の表面にイオンガン42からArイオンを放射するとともに、蒸発源41からRu原子を放射する。このときのArイオンの加速電圧を400 eV、イオン電流密度を 0.3 mA/cm^2 に設定する。またRuの蒸発速度は、図6に示すように、基板13上での成膜速度に換算して420 Å/分から時間経過につれて漸次減少させ、5分経過後に0 Å/分になるように設定する。Ruの蒸発速度が0 Å/分になった時点、すなわち5分経過後に、イオンガン42からのArイオンの放射を止める。

*【0038】以上のように、第1開口部45におけるプラズマCVD法による炭素被膜形成と、第2開口部43におけるRuの蒸着を同時に行うことにより、中間層としてRuとCが混合した中間層が形成される。本実施例では、以上の工程を約5分間行うことにより、基板13の表面に合計膜厚200 ÅのRuとCの混合層を形成した。図5及び図6に示すように、時間経過とともに、Ruの蒸着量を少なくし、炭素被膜形成量を多くしている。従って、この中間層では、基板13の表面から離れるに従いRuの含有量が漸次減少し、Cの含有量が漸次増加する傾斜構造となっている。

【0039】次に、このように形成した中間層の上に、ダイヤモンド状被膜を形成した。反応ガス導入管16から供給するCH₄ガスの供給分圧を 1.3×10^{-3} Torrと一定にし、上記工程におけるECRプラズマ発生装置による被膜形成処理を引き続き行う。この工程を約15分間行い、基板13の中間層の上に膜厚1200 Åのダイヤモンド状被膜を形成した。

【0040】以上の結果、基板上に、傾斜構造を有するRuとCからなる中間層とダイヤモンド状被膜が積層された積層被膜が形成された。このような傾斜構造を有する中間層とすることにより、上記単一の元素の中間層よりも、基板とダイヤモンド状被膜の密着性を高めることができる。

【0041】以下、上記実施例の装置を用いて形成したダイヤモンド状被膜の密着性の評価試験を行った。サンプルとしてはNi基板上に直接ダイヤモンド状被膜を形成したサンプル（実施例1）、Ni基板上にRuからなる中間層を形成し、この中間層の上にダイヤモンド状被膜を形成したサンプル（実施例2）、Ni基板上にRuとCの混合層からなる中間層を形成し、この中間層上にダイヤモンド状被膜を形成したサンプル（実施例3）、蒸発源としてS1の蒸発源を用い、Ni基板上にS1からなる中間層を形成し、この中間層上にダイヤモンド状被膜を形成したサンプル（実施例4）を用いた。密着性の評価は、ピッカース圧子を用いた一定荷重（荷重=1 kg）の押し込み試験により行った。サンプル数を50個とし、Ni基板上のダイヤモンド状被膜に剥離が発生した個数を数えて評価した。表1は、この結果を示す。

【0042】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
剥離発生個数（個）	43	7	0	16

【0043】表1から明らかなように、中間層を設けた実施例2、3及び4は、中間層を設けていない実施例1よりも剥離発生個数が少なくなっている。従って、中間層を設けることによりダイヤモンド状被膜の密着性が向

上することがわかる。特に、実施例3から明らかなように、RuとCからなる傾斜構造を有する中間層を形成することにより、ダイヤモンド状被膜の密着性が飛躍的に向上することがわかる。

【0044】また実施例2と実施例4の比較から明らかに、N1基板に対しては、S1よりもRuの方が中間層を構成する材料原子として優れていることがわかる。

【0045】図7は、本発明の第1の局面及び第3の局面に従う実施例の硬質炭素被膜形成装置を示す概略断面図である。図7を参照して、真空チャンバ8内に設けられた基板ホルダ12の周囲には、シールドカバー44が設けられている。このシールドカバー44には、第1開口部45と第2開口部43が形成されている。本実施例では、第1開口部45と第2開口部43はほぼ反対側の位置に形成されている。シールドカバー44は接地電極に接続されている。第1開口部45は、図1に示す開口部15と同様にして形成されており、図1に示す装置と同様に、第1開口部45の上方に反応ガス導入管16の先端が位置している。

【0046】第2開口部43の下方には、中間層を構成する材料原子からなるターゲット46が設けられている。またターゲット46の近傍には、ターゲット46をスパッタするため、不活性ガスのイオンをターゲット46に放射するイオンガン47が設けられている。本実施例では、不活性ガスとしてArガスをを用いている。本実施例においては、ターゲット46及びイオンガン47により、中間層形成手段が構成されている。本実施例では、基板として薄膜ヘッド48が基板ホルダ12に装着されている。ターゲット46及びイオンガン47により第2開口部43を介して、薄膜ヘッド48上に中間層を構成する材料原子が放射される。

【0047】また、イオンガン47からのイオンはターゲット46のみならず薄膜ヘッド48にも照射される。

【0048】その他の構成は、図1に示す実施例と同様であるので、同一の参照番号を付して説明を省略する。

【0049】以下、中間層として単一の元素から中間層を形成し、その中間層の上にダイヤモンド状被膜を形成する実施例について説明する。まず、実施例1と同様にして、基板ホルダ12の周面に24個の薄膜ヘッド48を等間隔で装着する。真空チャンバ8内を $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torrに排気して、基板ホルダ12を約10rpmの速度で回転させる。次に、イオンガン47にArガスを供給して、Arイオンを取り出し、これをS1からなるターゲット46の表面に放射する。このときのArイオンの加速電圧は900eV、イオン電流密度は 0.3 mA/cm^2 に設定した。以上の工程を約2分間行い、薄膜ヘッド48の表面に膜厚60ÅのS1からなる中間層を形成した。

【0050】次に、イオンガン47からのArイオンの放射を止めた後、ECRプラズマ発生装置の放電ガス導入管5からArガスを 5.7×10^{-4} Torrで供給するとともに、マイクロ波供給手段1から2.45GHz、100Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室

4内に形成されたArプラズマを薄膜ヘッド48の表面に放射する。これと同時に、薄膜ヘッド48に発生する自己バイアスが-20Vとなるように、高周波電源10から13.56MHzのRF電圧を基板ホルダ12に印加し、反応ガス導入管16から CH_4 ガスを 1.3×10^{-3} Torrで供給する。以上の工程を約2.5分間行い、薄膜ヘッド48上に形成した中間層の上に膜厚200Åのダイヤモンド状被膜を形成した。

【0051】以上の2つの工程の結果、薄膜ヘッド48の表面にS1からなる中間層を形成し、この中間層上にダイヤモンド状被膜を形成した積層薄膜が得られた。このような中間層の形成により、ダイヤモンド状被膜中の応力を緩和させることができ、基板とダイヤモンド被膜の密着性を高めることができる。中間層の存在により、基板とダイヤモンド状被膜との熱膨張係数の差により生じていた熱応力を緩和させることができるため、ダイヤモンド状被膜中の応力を緩和させることができるものと考えられる。また、中間層形成の際、Arイオンがターゲットのみならず薄膜ヘッドにも照射されるため、より密着性の高い中間層が形成される。

【0052】以下、中間層として、材料原子と炭素の混合層を形成し、この中間層上にダイヤモンド状被膜を形成する実施例について説明する。この実施例でも、図7に示す装置と同様の装置を用いる。

【0053】まず、基板ホルダ12の周面に24個の薄膜ヘッド48を等しい間隔で装着する。真空チャンバ8内を $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torrに排気して、基板ホルダ12を約10rpmの速度で回転させる。

【0054】次に、ECRプラズマ発生装置の放電ガス導入管5からArガスを 5.7×10^{-4} Torrで供給するとともに、マイクロ波供給手段1から2.45GHz、100Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室4内に形成されたArプラズマを薄膜ヘッド48の表面に放射する。これと同時に、薄膜ヘッド48に発生する自己バイアスが-20Vとなるように、高周波電源10から13.56MHzのRF電圧を基板ホルダ12に印加し、反応ガス導入管16から CH_4 ガスを供給する。このときの CH_4 ガスの供給量を、図8に示すように、時間経過とともに漸次増加させ、3分経過時に100sccm、すなわち 1.3×10^{-3} Torrとなるように設定する。

【0055】上記ECRプラズマ発生装置による被膜形成処理と同時に、ターゲット46の表面にイオンガン47からArイオンを放射する。このときのArイオンの加速電圧を900eV、イオン電流密度を 0.3 mA/cm^2 に設定する。またイオン電流密度を、図9に示すように、時間経過につれて漸次減少させ、3分経過後に 0 mA/cm^2 になるように設定する。

【0056】以上のように、第1開口部45におけるプラズマCVD法による炭素被膜形成と、第2開口部43

におけるS1のスパッタリングを同時に行うことにより、中間層としてS1とCが混合した中間層が形成される。本実施例では、以上の工程を約3分間行うことにより、薄膜ヘッド48の表面に合計膜厚60ÅのS1とCの混合層を形成した。図8及び図9に示すように、時間経過とともに、S1の量を少なくし、炭素被膜形成量を多くしている。従って、この中間層では、薄膜ヘッド48の表面から離れるに従いS1の含有量が漸次減少し、Cの含有量が漸次増加する傾斜構造となっている。

【0057】次に、このように形成した中間層の上に、ダイヤモンド状被膜を形成した。反応ガス導入管16から供給するCH₄ガスの供給分圧を 1.3×10^{-3} Torrと一定にし、上記工程におけるECRプラズマ発生装置による被膜形成処理を引き続き行う。この工程を約2.5分間行い、薄膜ヘッド48の中間層の上に膜厚200Åのダイヤモンド状被膜を形成した。

【0058】以上の結果、基板上に、傾斜構造を有するS1とCからなる中間層とダイヤモンド状被膜が積層された積層被膜が形成された。このような傾斜構造を有する中間層とすることにより、上記単一の元素の中間層よりも、基板とダイヤモンド状被膜の密着性を高めることができる。

【0059】上記実施例では、プラズマ発生手段としてECRプラズマ発生装置を例にして説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば高周波プラズマCVD装置、DCプラズマCVD装置などその他のプラズマCVD装置を用いることができる。

【0060】

【発明の効果】本発明の装置では、真空チャンバ内に筒状の基板ホルダが設けられており、この基板ホルダに多数の基板を装着することができる。従って、1回の真空排気で処理できる基板の個数を増大させることが可能となる。

【0061】また基板ホルダの周りにはシールドカバーが設けられているので、被膜形成箇所以外の基板近傍での放電の発生を防止することができる。従って、基板を低温に維持したまま成膜を行うことが可能となり、基板の耐熱性を考慮する必要がなくなる。

【0062】また、本発明に従う第1の局面の装置では、さらに中間層形成手段が設けられている。このため、1回の真空排気の工程で、基板上に中間層を形成させることができる。

【0063】また、プラズマ発生手段による薄膜形成工程と中間層形成手段による薄膜形成工程を交互に行い、それぞれの薄膜形成条件を変化させることにより、中間層の材料組成比を変化させることができる。従って、中間層として傾斜構造を有した中間層を形成することができ、基板と硬質炭素被膜との間の密着性をより一層向上させることも可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う一実施例の硬質炭素被膜形成装置を示す概略断面図。

【図2】図1に示す実施例における反応ガス導入管の先端部分近傍を示す平面図。

【図3】本発明に従う実施例における成膜時間と基板温度との関係を示す図。

【図4】本発明の第2の局面に従う実施例の硬質炭素被膜形成装置を示す概略断面図。

【図5】本発明の第2の局面に従う実施例の装置を用いて傾斜構造を有する中間層を形成する際の成膜時間とCH₄流量との関係を示す図。

【図6】本発明の第2の局面に従う実施例の装置を用いて傾斜構造を有する中間層を形成する場合の成膜時間と蒸発速度との関係を示す図。

【図7】本発明の第3の局面に従う実施例の硬質炭素被膜形成装置を示す概略断面図。

【図8】本発明の第3の局面に従う実施例の装置を用いて傾斜構造を有する中間層を形成する際の成膜時間とCH₄流量との関係を示す図。

【図9】本発明の第3の局面に従う実施例の装置を用いて傾斜構造を有する中間層を形成する場合の成膜時間とイオン電流密度との関係を示す図。

【図10】基板上に直接ダイヤモンド状被膜を形成する実施例の断面図。

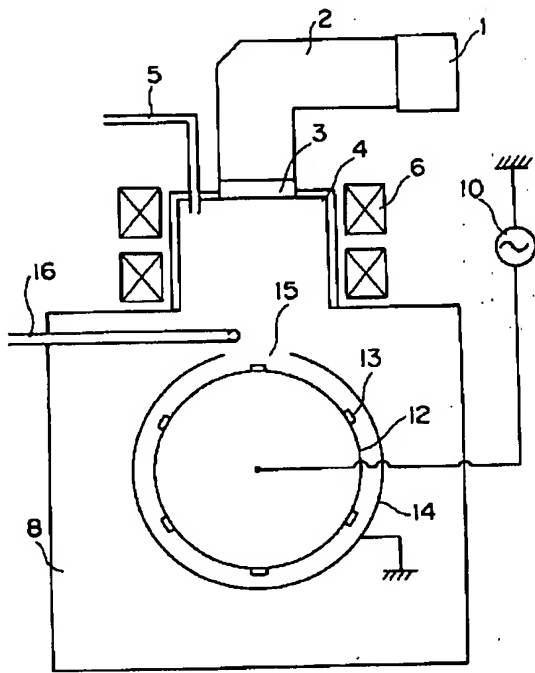
【図11】基板上に中間層を形成し、その上にダイヤモンド状被膜を形成する実施例の断面図。

【図12】従来の硬質炭素被膜形成装置を示す概略断面図。

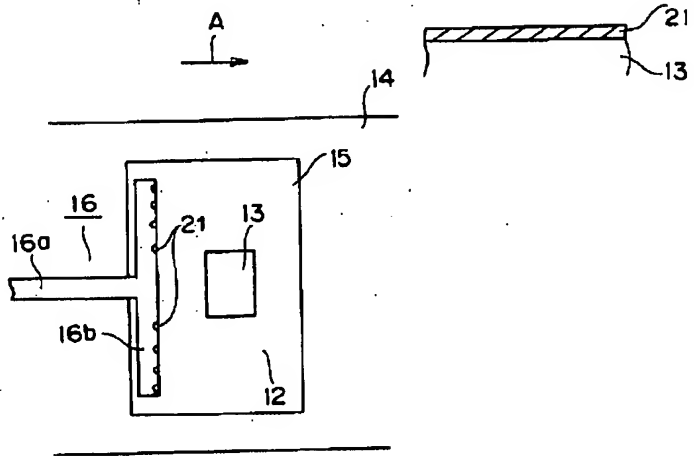
【符号の説明】

- 1…マイクロ波供給手段
- 2…導波管
- 3…マイクロ波導入窓
- 4…プラズマ発生室
- 5…放電ガス導入管
- 6…磁界発生手段
- 8…真空チャンバ
- 10…高周波電源
- 12…基板ホルダ
- 13…基板
- 14…シールドカバー
- 15…開口部
- 16…反応ガス導入管
- 41…蒸発源
- 42…イオンガン
- 43…第2開口部
- 44…シールドカバー
- 45…第1開口部
- 46…ターゲット
- 47…イオンガン

【図1】

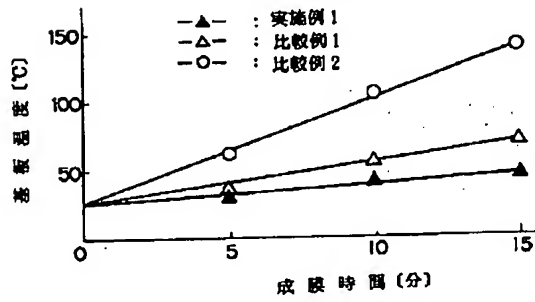


【図2】

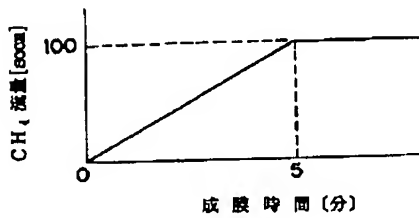


【図10】

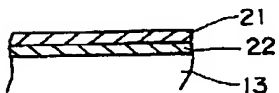
【図3】



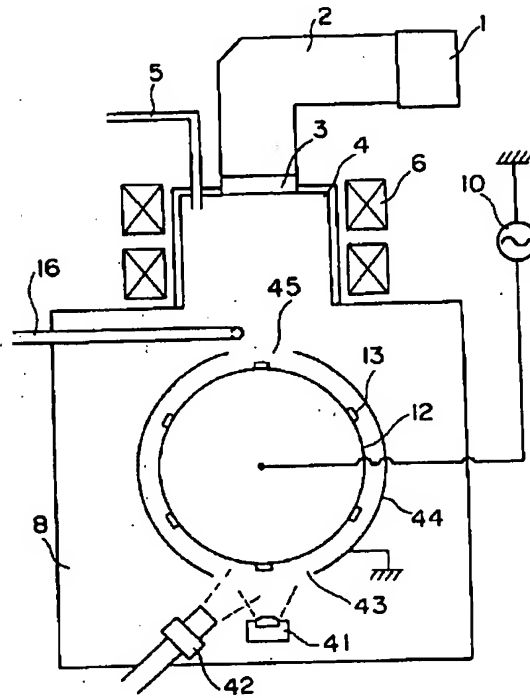
【図5】



【図11】

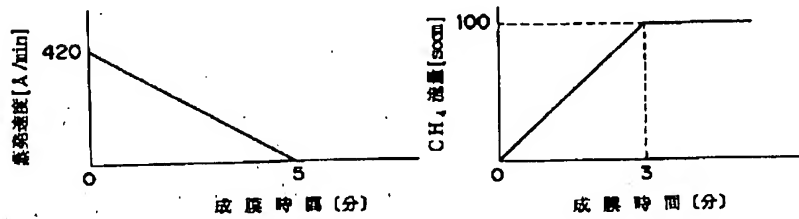


【図4】

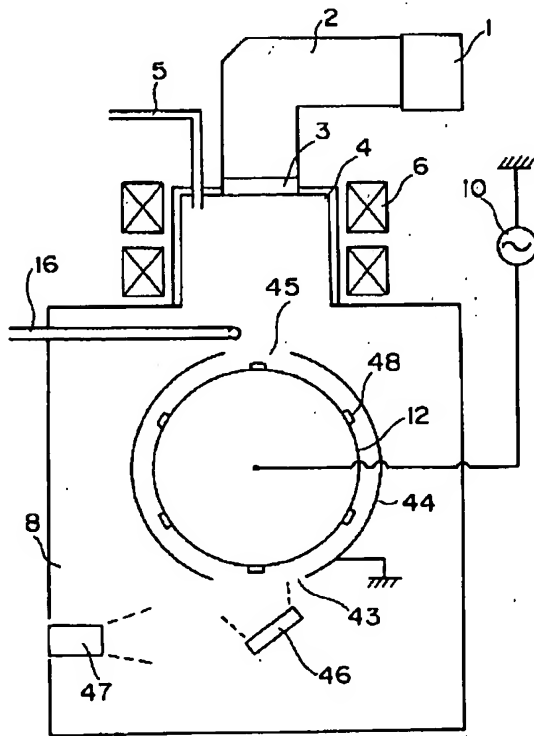


【図6】

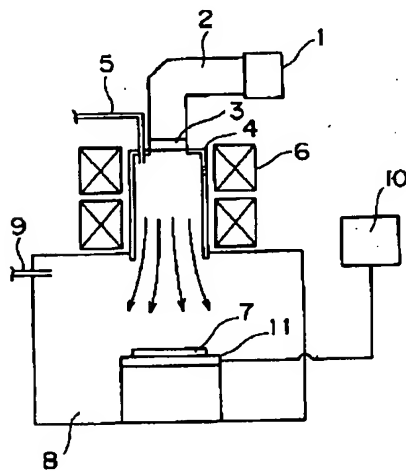
【図8】



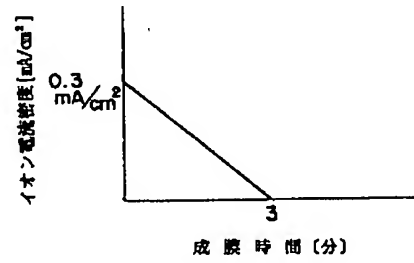
【図7】



【図12】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 木山 精一
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内